

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-332546

(43)Date of publication of application : 30.11.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

C01B 33/12

H01L 21/31

(21)Application number : 2000-152823 (71)Applicant : ROHM CO LTD

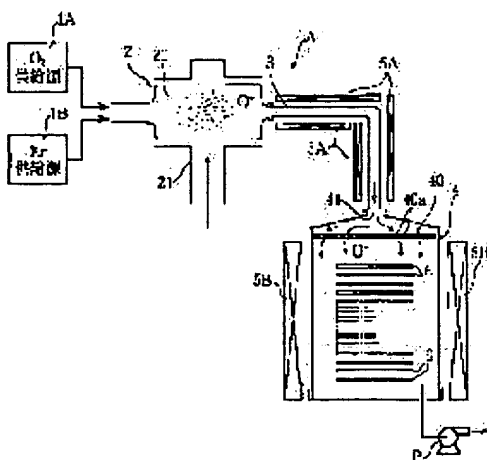
(22)Date of filing : 24.05.2000 (72)Inventor : INO KAZUhide

(54) OXIDIZING METHOD, MANUFACTURING METHOD OF SILICON OXIDE FILM, AND OXIDIZING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a high-quality oxide film without giving large thermal damage to a material to be oxidized.

SOLUTION: This oxidizing method carries out oxidation by supplying an oxidation seed into a reaction container 4 where the material to be oxidized is arranged or introduced. The oxidizing method includes a process that allows the mixed gas of oxygen and krypton to be subjected to plasma excitation at a plasma excitation part 2 to generate an oxygen radical, and at the same time uses the oxygen radical as the oxidation seed.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-332546

(P2001-332546A)

(43) 公開日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|------|----------------|-------------|
| H 0 1 L 21/316 | | H 0 1 L 21/316 | A 4 G 0 7 2 |
| C 0 1 B 33/12 | | C 0 1 B 33/12 | C 5 F 0 4 5 |
| H 0 1 L 21/31 | | H 0 1 L 21/31 | A 5 F 0 5 8 |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-152823(P2000-152823)

(22) 出願日 平成12年5月24日 (2000. 5. 24)

(71) 出願人 000116024

ローム株式会社

京都府京都市右京区西院溝崎町21番地

(72) 発明者 伊野 和英

京都市右京区西院溝崎町21番地 ローム株式会社内

(74) 代理人 100086380

弁理士 吉田 稔 (外2名)

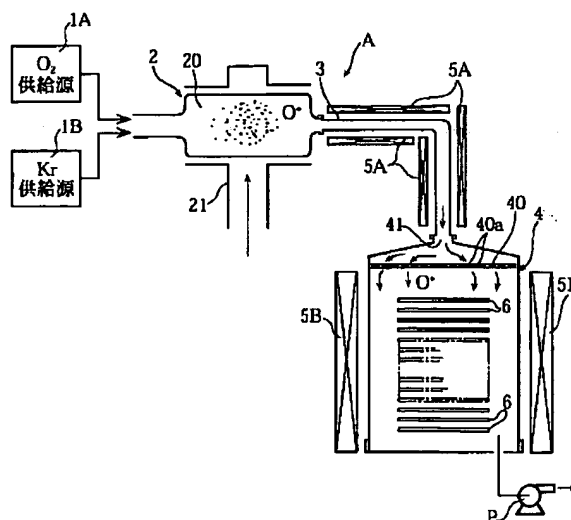
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化方法、シリコン酸化膜の製造方法および酸化装置

(57) 【要約】

【課題】酸化対象物質などに大きな熱的ダメージを与えるようなことなく、品質の優れた酸化膜の製造を可能とする。

【解決手段】酸化対象物質が配置または導入される反応容器4内に酸化種を供給して酸化を行わせる、酸化方法であって、酸素とクリプトンとの混合ガスをプラズマ励起部2においてプラズマ励起することにより、酸素ラジカルを発生させる工程を有しており、かつこの酸素ラジカルを上記酸化種として用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化対象物質が配置または導入される一定領域に酸化種を供給して酸化を行わせる、酸化方法であって、

酸素とクリプトンとの混合ガスをプラズマ励起することにより、酸素ラジカルを発生させる工程を有しており、かつこの酸素ラジカルを上記酸化種として用いることを特徴とする、酸化方法。

【請求項2】 シリコン表面に酸化種を供給することにより、上記シリコン表面を酸化させる、シリコン酸化膜の製造方法であって、

酸素とクリプトンとの混合ガスをプラズマ励起することにより、酸素ラジカルを発生させる工程を有しており、かつこの酸素ラジカルを上記酸化種として用いることを特徴とする、シリコン酸化膜の製造方法。

【請求項3】 酸化対象物質の収容または導入が可能な反応容器と、この反応容器内に酸化種を供給するための酸化種供給手段とを有する、酸化装置であって、

上記酸化種供給手段は、酸素とこれとは異種の気体との混合ガスを内部に導入可能であり、かつその混合ガスをプラズマ励起可能なプラズマ励起部を有していることを特徴とする、酸化装置。

【請求項4】 上記プラズマ励起部から上記反応容器内に酸素ラジカルを導くための配管部材を具備しており、かつこの配管部材の内面は、酸素ラジカルの状態維持作用を発揮する成分を有する材料により形成されている、請求項3に記載の酸化装置。

【請求項5】 上記配管部材の内面は、ニッケル、タングステン、およびタンタルのいずれかを少なくとも含む材料により形成されている、請求項4に記載の酸化装置。

【請求項6】 上記配管部材を加熱するための加熱手段をさらに具備している、請求項4または5に記載の酸化装置。

【請求項7】 上記反応容器内に配置され、かつ酸素ラジカルの状態維持作用を発揮する成分を有する材料により外表面が形成されている多孔性部材をさらに具備しており、上記反応容器内に導入された酸素ラジカルは、上記多孔性部材の各孔を通過してから上記酸化対象物質が配置または導入される箇所に供給されるように構成されている、請求項4ないし6のいずれかに記載の酸化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本願発明は、半導体プロセスの要素技術の一つである酸化処理を好適に行うことができる酸化方法、シリコン酸化膜の製造方法、および酸化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】周知のとおり、半導体集積回路技術の基

礎をなすプレーナプロセスにおいては、酸化は欠くことのできない技術であり、シリコンを酸化させることによってシリコン酸化膜 (SiO_2 膜) が製造されている。シリコン酸化膜は、シリコン表面の不活性化や保護を図る役割を果たすのに加え、MOS形容量素子の絶縁膜として、能動素子間および電極配線間の絶縁膜として、あるいは不純物拡散のためのマスクなどとして利用される。

【0003】従来において、このようなシリコン酸化膜の製造方法としては、熱酸化法がある。この熱酸化法は、ヒータ加熱された反応容器内にシリコン基板をおき、酸素 (O_2)、水蒸気、もしくはそれらの混合ガスを上記反応容器内に導入させることにより、上記シリコンの表面を酸化させる方法である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の熱酸化法において、シリコン酸化膜のプロセス速度を実用的なある程度の速度に速めるためには、上記反応容器内をたとえば $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の高温に加熱する必要があった。このため、従来においては、集積回路の各部が熱的ダメージを受けたり、あるいは半導体内の各種のドーパントが不必要に拡散されるなどの現象を生じ、最終的に得られる半導体デバイスの品質が悪くなる虞れがあった。

【0005】また、近年においては、集積回路の微細化により、たとえば数 nm 程度の膜厚のシリコン酸化膜が形成されるようになってきている。このような極薄のシリコン酸化膜を形成する場合には、シリコン酸化膜を緻密にする必要がある。さらには、シリコンとシリコン酸化膜との境界面の粗さも小さくする必要もある。ところが、従来の熱酸化法においては、そのような要望に充分に応えることが難しいものとなっていた。

【0006】本願発明は、このような事情のもとで考え出されたものであって、酸化対象物質などに大きな熱的ダメージを与えるようなことなく、品質の優れた酸化膜の製造を可能とすることをその課題としている。

【0007】

【発明の開示】上記の課題を解決するため、本願発明では、次の技術的手段を講じている。

【0008】本願発明の第1の側面によれば、酸化方法が提供される。この酸化方法は、酸化対象物質が配置または導入される一定領域に酸化種を供給して酸化を行わせる、酸化方法であって、酸素とクリプトンとの混合ガスをプラズマ励起することにより、酸素ラジカルを発生させる工程を有しており、かつこの酸素ラジカルを上記酸化種として用いることを特徴としている。

【0009】このような構成を有する酸化方法によれば、酸化種が酸素ラジカルであり、酸素分子や酸素イオンよりも活性であるために、従来よりもプロセス温度を低温にしつつ、所望の酸化反応を生じさせることができる。したがって、酸化対象物質などに大きな熱的ダメージ

ジを与えないようにすることができる。また、酸化膜を形成する場合には、その酸化膜を従来よりも緻密にできるとともに、酸化対象物質と酸化膜との境界面の粗さを小さくすることも可能となり、薄い厚みの酸化膜を製造するのに好適となる。

【0010】さらに重要な効果として、本願発明においては、酸素とクリプトンとの混合ガスをプラズマ励起することにより酸素ラジカルを発生させる手段を採用しているために、酸素ラジカルを効率良く発生させることができる。すなわち、クリプトンラジカルの生成エネルギーは、酸素ラジカルの生成エネルギーよりも大きく、かつ酸素分子のイオン化エネルギーよりも小さいために、プラズマ中においてクリプトンラジカルが酸素分子と衝突すると、酸素ラジカルを効率良く生成することができるのである。アルゴン、ヘリウム、ネオンなどの他の希ガスをを用いた場合には、これらの希ガスのラジカルの生成エネルギーが、酸素分子のイオン化エネルギーよりも大きいために、酸素ラジカルよりも活性度合いが低い酸素イオンを発生させてしまい、本願発明と同等な効果は得られないのである。このように、本願発明においては、クリプトンを添加気体として用いることにより、酸素ラジカルを効率良く発生させることができるために、酸化を促進し、その反応速度を速めるのに好適となる。

【0011】本願発明の第2の側面によれば、シリコン酸化膜の製造方法が提供される。このシリコン酸化膜の製造方法は、シリコン表面に酸化種を供給することにより、上記シリコン表面を酸化させる、シリコン酸化膜の製造方法であって、酸素とクリプトンとの混合ガスをプラズマ励起することにより、酸素ラジカルを発生させる工程を有しており、かつこの酸素ラジカルを上記酸化種として用いることを特徴としている。

【0012】このような構成のシリコン酸化膜の製造方法によれば、本願発明の第1の側面によって提供される酸化方法と同様な原理により、シリコンとの境界面の粗さが小さく、かつ品質の高いシリコン酸化膜を、従来よりも低いプロセス温度で効率良く製造することが可能となる。

【0013】本願発明の第3の側面によれば酸化装置が提供される。この酸化装置は、酸化対象物質の収容または導入が可能な反応容器と、この反応容器内に酸化種を供給するための酸化種供給手段とを有する、酸化装置であって、上記酸化種供給手段は、酸素とこれとは異種の気体との混合ガスを内部に導入可能であり、かつその混合ガスをプラズマ励起可能なプラズマ励起部を有していることを特徴としている。

【0014】このような構成を有する酸化装置においては、上記プラズマ励起部内に酸素とクリプトンとの混合ガスを導入して、この混合ガスをプラズマ励起することにより、酸素ラジカルを効率良く発生させることができる。そして、この酸素ラジカルを上記反応容器内に供給

することにより、所定の酸化反応を生じさせることができる。したがって、本願発明の第3の側面によって提供される酸化装置によれば、本願発明の第1および第2の側面によって提供される酸化方法およびシリコン酸化膜の製造方法を適切に実施することができる。

【0015】本願発明の好ましい実施の形態においては、上記プラズマ励起部から上記反応容器内に酸素ラジカルを導くための配管部材を具備しており、かつこの配管部材の内面は、酸素ラジカルの状態維持作用を発揮する成分を有する材料により形成されている。

【0016】このような構成によれば、上記プラズマ励起部において発生された酸素ラジカルの寿命を長くすることができ、上記反応容器内の酸化対象物質に対して酸素ラジカルを適切に供給することが可能となる。すなわち、酸素ラジカルは化学的活性に富むために、一般的には寿命が短く、たとえば上記反応容器内への供給過程において酸素ラジカルどうしが最結合するような現象を生じる虞れがあるが、上記構成によれば、そのようなことを防止または抑制することができる。

【0017】本願発明の他の好ましい実施の形態においては、上記配管部材の内面は、ニッケル、タングステン、およびタンタルのいずれかを少なくとも含む材料により形成されている。

【0018】このような構成によれば、ニッケル、タングステン、またはタンタルが、酸素ラジカルの寿命を延ばす作用を発揮する。ニッケル、タングステン、およびタンタルは、酸素分子から酸素ラジカルを生成する触媒としての機能をも発揮するものであり、上記反応容器内の酸化対象物質に対して酸素ラジカルを多量に供給させるのに好ましいものとなる。

【0019】本願発明の他の好ましい実施の形態においては、上記配管部材を加熱するための加熱手段をさらに具備している。

【0020】このような構成によれば、上記配管部材の内面の温度を高めることができるために、上記ニッケル、タングステン、またはタンタルなどの所定の成分が酸素ラジカルの寿命を長くする効果や、酸素ラジカルを生成させる効果をより高めることが可能となる。

【0021】本願発明の他の好ましい実施の形態においては、上記反応容器内に配置され、かつ酸素ラジカルの状態維持作用を発揮する成分を有する材料により外表面が形成されている多孔性部材をさらに具備しており、上記反応容器内に導入された酸素ラジカルは、上記多孔性部材の各孔を通過してから上記酸化対象物質が配置または導入される箇所に供給されるように構成されている。

【0022】このような構成によれば、上記多孔性部材によっても、酸素ラジカルの寿命を長くするといった効果が得られることとなる。また、上記多孔性部材には、上記反応容器内に供給された酸素ラジカルを上記反応容器内の各所に拡散させる役割をもたせることもできる。

したがって、上記反応容器内において、所定の酸化反応を各所均等に行わせるのにも好適となる。

【0023】本願発明のその他の特徴および利点については、以下に行う発明の実施の形態の説明から、より明らかになるであろう。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本願発明の好ましい実施の形態について、図面を参照しつつ具体的に説明する。

【0025】図1は、本願発明に係る酸化装置の一例を模式的に示す説明図である。図2は、図1に示す酸化装置の配管部材の一部断面図である。

【0026】図1によく表れているように、本実施形態の酸化装置Aは、酸素供給源1A、クリプトン供給源1B、プラズマ励起部2、配管部材3、反応容器4、およびヒータ5A、5Bを具備して構成されている。

【0027】プラズマ励起部2は、酸素供給源1Aおよびクリプトン供給源1Bから供給されてくる酸素(O_2)とクリプトン(Kr)との混合ガスが導入されるチャンバ20を有している。このチャンバ20には、図示されていないマイクロ波発振器で発生されたマイクロ波が導波管21を介して導くことができるように構成されており、チャンバ20内に導入された混合ガスのプラズマ励起が可能とされている。

【0028】配管部材3は、プラズマ励起部2と反応容器4とを接続するためのものであり、後述するように、プラズマ励起によって発生した酸素ラジカル(O^*)はこの配管部材3内を通過して反応容器4内に導入されるようになっている。配管部材3は、たとえばステンレス製とされている。ただし、図2に示すように、この配管部材3の内面の全域または略全域は、 NiF_2 のコーティング層30とされている。このコーティング層30は、たとえば配管部材3の内面をニッケルめっきした後、フッ素ガスを配管部材3内に導入することにより形成することができる。ヒータ5Aは、配管部材3の全長域または略全長域をこの配管部材3の外部から加熱できるように設けられている。このヒータ5Aによる配管部材3の内面に対する加熱温度は、反応容器4内の温度よりもやや低い温度であり、たとえば450°C程度である。

【0029】反応容器4は、いわゆる縦型炉として構成されたものであり、この反応容器4内には多数枚のウェハ6を鉛直方向に適当な間隔を隔てて整列させた状態で収容可能である。各ウェハ6の配置箇所の上方には、多数の孔40aを有する多孔性部材40が設けられており、この多孔性部材40の上方に酸化種導入用の開口部41が設けられている。多孔性部材40は、たとえばステンレス製のメッシュ部材の外表面(各孔40aの内周面も含む)に、 NiF_2 のコーティング処理を施して構成されている。 NiF_2 のコーティング処理は、既述した配管部材3のコーティング層30の形成手法と同様な

手法で行うことが可能である。反応容器4には、真空ポンプPが配管接続されており、反応容器4内を減圧できるように構成されている。ヒータ5Bは、反応容器4内を加熱できるように設けられている。この酸化装置Aは、反応容器4がプラズマ励起部2から離れ、かつプラズマ励起部2よりも下方に位置するいわゆるダウンストリーム型の装置構成とされている。

【0030】次に、上記構成の酸化装置Aを用いた本願発明に係る酸化方法の一例について説明する。

【0031】まず、酸素供給源1Aおよびクリプトン供給源1Bから供給される酸素とクリプトンとの混合ガスをプラズマ励起部2のチャンバ20内に導入させてから、たとえば2.45GHzのマイクロ波を利用してその混合ガスをプラズマ励起する。酸素とクリプトンとの混合体積比は、たとえば5:95程度である。ただし、これらの混合比の具体的な数値はこれに限定されるものではない。

【0032】上記混合ガスをプラズマ励起することにより、酸素ラジカルを発生させることができる。原料ガスとして、酸素にクリプトンを混合させた混合ガスを用いているために、プラズマ中においてクリプトンラジカルを酸素分子に衝突させることにより、酸素ラジカルを効率良く生成することができる。クリプトンに代えて、たとえばAr, He,あるいはNeなどの他の希ガスを用いた場合には、これら希ガスのラジカルの生成エネルギーが酸素分子のイオン化エネルギーよりも大きいために、これらのイオンと酸素分子とが衝突すると酸素イオンが生成されてしまう。これに対し、クリプトンのラジカルの生成エネルギーは、上記の希ガスとは異なり、酸素ラジカルの生成エネルギーよりも大きく、かつ酸素分子のイオン化エネルギーよりも小さい。このため、クリプトンラジカルと酸素分子とを衝突させると、酸素ラジカルを発生させることができる。このようなことから、本実施形態においては、高濃度の酸素ラジカルを得ることができるのである。

【0033】プラズマ励起部2において生成された酸素ラジカルは、その後配管部材3内を通過させて反応容器4内に導く。一方、配管部材3の内面のコーティング層30に含まれているNiは、酸素分子から酸素ラジカルを生成する触媒としての特性、および化学的活性に富む酸素ラジカルの状態維持を図る特性をもつ。したがって、配管部材3内を酸素ラジカルが通過するときに、たとえば酸素ラジカルどうしが再結合するようなことを抑制することができ、酸素ラジカルの寿命を長くしてこの酸素ラジカルをラジカル状態のまま反応容器4内に導くことができる。また、たとえば再結合した酸素分子がNiに接触することによって、酸素ラジカルとして再度生成されることも期待できる。配管部材3はヒータ5Aにより加熱されており、Niの温度が高められているために、上記したような作用を一層促進すること可能であ

る。配管部材3を構成するステンレス(Fe-Ni-Cr合金)にもNiが含まれているが、配管部材3にNiF₂のコーティング層30を設ければ、ステンレスよりもNiの量を多くすることができ、上記した作用が的確に得られることとなる。

【0034】反応容器4内に導入された酸素ラジカルは、その後多孔性部材40の各孔40aを通過してから各ウェハ6の配置箇所に導かれる。多孔性部材40の外表面の全体も、Niを含む材質とされているために、この多孔性部材40のNiによっても酸素ラジカルの寿命が延ばされ、さらには酸素ラジカルが再生成される効果が期待できる。ウェハ6には、酸化対象となるシリコン層が形成されている。したがって、このシリコン層の表面に酸素ラジカルが供給されると、その表面は酸化され、シリコン酸化膜が形成される。酸素ラジカルは、たとえば酸素イオンよりも化学的活性に富むものであるため、酸化種として酸素イオンや酸素分子を用いてシリコン酸化膜を形成する場合と比較すると、密度が高い良質のシリコン酸化膜を形成することができる。また、シリコンとシリコン酸化膜との境界面の粗さも小さくすることができ、極薄のシリコン酸化膜を形成するのにも適することとなる。

【0035】さらに、反応容器4内におけるプロセス温度を下げることも可能となり、たとえば従来において800~1000°Cのプロセス温度とされていたときと同一の酸化反応速度を、600~800°Cのプロセス温度で得ることが可能となる。したがって、各ウェハ6から製造される半導体デバイスが大きな熱的ダメージをもたないものにすることも可能となる。酸化装置Aは、既述したとおり、いわゆるダウンストリーム型とされ、反応容器4をプラズマ励起部2から遠ざけているために、プラズマ中の荷電粒子が反応容器4内に多量に進行しないようにすることも可能である。したがって、シリコン酸化膜を荷電粒子との衝突によるダメージが少ないものにすることもできる。

【0036】図3は、本願発明に係る酸化装置の他の例を模式的に示す説明図である。ただし、図3においては、上記実施形態と同一または類似の要素には、上記実施形態と同一の符号を付している。

【0037】図3に示す酸化装置Aaにおいては、反応容器4Aが、1枚のウェハ6のみを収容可能なものとして構成されており、ウェハ6の上方には、シャワープレートとしての多孔性部材40Aが設けられている。この多孔性部材40Aの外表面の全体には、NiF₂のコーティング処理が施されており、上記した多孔性部材40を用いた場合と同様な作用が得られるように構成されている。反応容器4A内を加熱するヒータ5Cとしては、ランプ型のものが用いられている。この酸化装置Aaは、プラズマ励起部2から配管部材3A内を通過した酸素ラジカルが、多孔性部材40Aの各孔40aを通過し

てから反応容器4内に拡散され、ウェハ6の表面に供給されるように構成されている。この酸化装置Aaは、多数枚のウェハ6を一括して処理可能な図1に示した酸化装置Aとは異なり、ウェハ6を1枚ずつ処理するのに適する。

【0038】本願発明は、上述の実施形態に限定されるものではなく、酸化装置の各部の具体的な構成は、種々に設計変更自在である。また、本願発明に係る酸化方法およびシリコン酸化膜の製造方法の具体的な構成も、種々に変更自在である。

【0039】上述の実施形態においては、配管部材3、3Aの内面や、多孔性部材40、40Aの外表面にNiF₂のコーティング処理を施しているが、本願発明においては、これとは異なる手段を用いて、上述の実施形態と同様な効果を得ることが可能である。たとえば、配管部材3や多孔性部材40をNiの含有量が多いステンレス製としたり、あるいはNi製としてもかまわない。また、プラズマ励起部で生成された酸素ラジカルの寿命を延ばしたり、酸素ラジカルの生成を助ける作用は、Niのみならず、タングステン(W)やタンタル(Ta)にもみられる作用である。したがって、配管部材の内面や多孔性部材の外表面をタングステンもしくはタンタルを含む材料によってコーティングしたり、あるいは配管部材や多孔性部材をタングステン製もしくはタンタル製とする手段も、上記と同様な効果を得るのに有効である。

【0040】本願発明に係る酸化方法は、シリコンの表面に酸素ラジカルを供給してシリコン酸化膜を形成する用途のみならず、これ以外の態様で実施することも可能である。すなわち、本願発明に係る酸化方法においては、シリコン以外の物質を酸化対象物質とすることができる。本願発明でいう酸化対象物質は、たとえば気体であってもかまわず、反応容器内に導入される所定の気体に対して酸素ラジカルを供給することにより、その気体を酸化させる用途に本願発明を用いることも可能である。すなわち、本願発明に係る酸化方法は、酸化膜を形成する用途に好適であるものの、それ以外の酸化用途にも用いることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明に係る酸化装置の一例を模式的に示す説明図である。

【図2】図1に示す酸化装置の配管部材の一部断面図である。

【図3】本願発明に係る酸化装置の他の例を模式的に示す説明図である。

【符号の説明】

A, Aa 酸化装置

1A 酸素供給源

1B クリプトン供給源

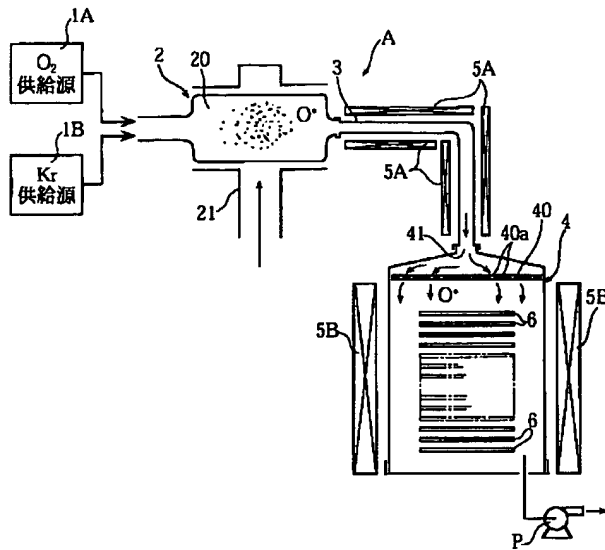
2 プラズマ励起部

3, 3A 配管部材

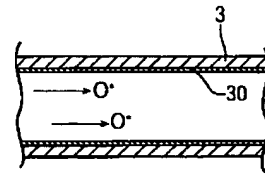
4, 4A 反応容器
5A, 5B, 5C ヒータ

40, 40A 多孔性部材

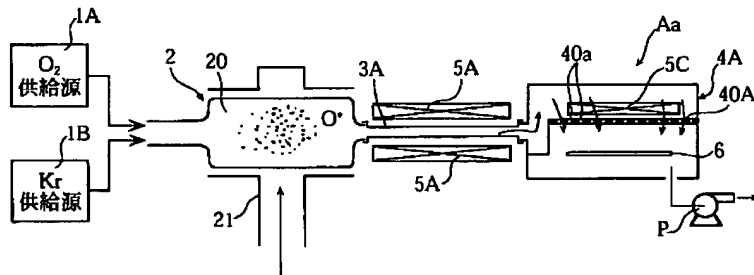
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G072 AA25 BB09 GG01 GG03 GG04
HH01 JJ03 LL03 MM01 RR03
RR11 RR25 UU01
5F045 AA08 AA20 AB32 AC11 AD10
AD11 AD12 AF03 BB07 BB17
DP19 EC08 EE14 EF05 EH18
EK06
5F058 BA20 BC02 BC04 BC20 BF29
BF55 BF73 BG01 BG02 BJ01